

BEST AVAILABLE COPY

世界知的所有権機関
国際事務局



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

| | | |
|--|-----------|--|
| (51) 国際特許分類6 C07C 23/08, 19/08, 17/395, 17/383 | A1 | (11) 国際公開番号 WO99/50209 (43) 国際公開日 1999年10月7日(07.10.99) |
| (21) 国際出願番号 PCT/JP99/01468 | | (81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書 |
| (22) 国際出願日 1999年3月24日(24.03.99) | | |
| (30) 優先権データ 特願平10/104145 1998年3月31日(31.03.98) | | JP |
| (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本ゼオン株式会社(NIPPON ZEON CO., LTD.)(JP/JP) 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo, (JP) | | |
| (72) 発明者 ; および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 山田俊郎(YAMADA, Toshiro)(JP/JP) 杉本達也(SUGIMOTO, Tatsuya)(JP/JP) 菅原 充(SUGAWARA, Mitsuru)(JP/JP) 〒210-0863 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内 Kanagawa, (JP) | | |
| (74) 代理人 弁理士 内田幸男(UCHIDA, Yukio) 〒105-0014 東京都港区芝二丁目5番10号 サニーポート芝1005 内田特許事務所 Tokyo, (JP) | | |
| (54) Title: METHOD FOR PRODUCING FLUORINATED SATURATED HYDROCARBON (54) 発明の名称 フッ素化飽和炭化水素の製造方法 | | |
| (57) Abstract <p>A fluorinated saturated hydrocarbon having a -CH₂-CHF-bond is produced (a) by providing a mixture of fluorinated saturated hydrocarbon having a -CHF-CHF-bond and a fluorinated saturated having a -CH₂-CHF-bond as a feed stock, selectively dehydrofluorinating the fluorinated saturated hydrocarbon having a -CHF-CHF-bond in the stock and removing a fluorinated unsaturated hydrocarbon having a -CHF=CF-bond from the resulting reaction mixture by distillation, or, (b) by providing, as the above-mentioned stock, a mixture of the fluorinated hydrocarbons which have the same structure with respect to the moieties other than -CHF-CHF- and -CH₂-CHF-bonds, carrying out a dehydrofluorination in a way similar to (a), and hydrogenating the resulting reaction product without separating a fluorinating saturates hydrocarbon having a -CH₂-CHF-bond remaining unreacted in the reaction product.</p> | | |

(57)要約

(イ) $-\text{CH}_2-\text{CHF}-$ 結合を有するフッ素化飽和炭化水素と $-\text{CH}_2-\text{C}$
 $\text{HF}-$ 結合を有するフッ素化飽和炭化水素との混合物を原料として用い、該原料
 中の $-\text{CH}_2-\text{CHF}-$ 結合を有するフッ素化飽和炭化水素を選択的に脱フッ化
 水素し、得られた反応生成物から $-\text{CH}=\text{CF}-$ 結合を有するフッ素化不飽和炭
 化水素を蒸留により除去するか、または、(ロ)上記原料として $-\text{CH}_2-\text{CH}$
 $\text{F}-$ 結合と $-\text{CH}_2-\text{CHF}-$ 結合以外の部分は同一の構造を有するフッ素化飽
 和炭化水素の混合物を用いて上記と同様に脱フッ化水素し、得られた反応生成物
 から、反応せずに残存している $-\text{CH}_2-\text{CHF}-$ 結合を有するフッ素化飽和炭
 化水素を分離することなく、水素化することによって、 $-\text{CH}_2-\text{CHF}-$ 結合
 を有するフッ素化飽和炭化水素を製造する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

| | | | |
|-----------------|------------|-------------------|---------------|
| AE アラブ首長国連邦 | DM ドミニカ | KZ カザフスタン | RU ロシア |
| AL アルバニア | EE エストニア | LC セントルシア | SD スーダン |
| AM アルメニア | ES スペイン | LI リヒテンシュタイン | SE スウェーデン |
| AT オーストリア | FI フィンランド | LK スリ・ランカ | SG シンガポール |
| AU オーストラリア | FR フランス | LR リベリア | SI スロベニア |
| AZ アゼルバイジャン | GA ガボン | LS レソト | SK スロ伐キア |
| BA バズニア・ヘルツェゴビナ | GB 英国 | LT リトアニア | SL シエラ・レオネ |
| BB バルバドス | GD グレナダ | LU ルクセンブルグ | SN セネガル |
| BE ベルギー | GE グルジア | LV ラトヴィア | SZ スウェーデン |
| BF ブルギア・ファソ | GH ガーナ | MA モロッコ | TD チャード |
| BG ブルガリア | GM ガンビア | MC モナコ | TG トーゴー |
| BJ ベナン | GN ギニア | MD モルドバ | TJ タジキスタン |
| BR ブラジル | GW ギニア・ビサオ | MG マダガスカル | TZ タンザニア |
| BY ベラルーシ | GR ギリシャ | MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア | TM トルクメニスタン |
| CA カナダ | HR クロアチア | 共和国 | TR トルコ |
| CF 中央アフリカ | HU ハンガリー | ML マリ | TT トリンダード・トバゴ |
| CG コンゴー | ID インドネシア | MN モンゴル | UA ウクライナ |
| CH スイス | IE アイルランド | MR モーリタニア | UG ウガンダ |
| CI コートジボアール | IL イスラエル | MW マラウイ | US 米国 |
| CM カメルーン | IN インド | MX メキシコ | UZ ウズベキスタン |
| CN 中国 | IS アイスランド | NE ニジエール | VN ヴィエトナム |
| CR コスタ・リカ | IT イタリア | NL オランダ | YU ユーゴースラビア |
| CU キューバ | JP 日本 | NO ノールウェー | ZA 南アフリカ共和国 |
| CY キプロス | KE ケニア | NZ ニュー・ジーランド | ZW ジンバブエ |
| CZ チェコ | KG キルギスタン | PL ポーランド | |
| DE ドイツ | KP 北朝鮮 | PT ポルトガル | |
| DK デンマーク | KR 韓国 | RO ルーマニア | |

1

フッ素化飽和炭化水素の製造方法

技術分野

本発明は、洗浄剤、水切り剤、溶剤、重合溶剤などとして有用なフッ素化飽和炭化水素の製造方法に関する。

背景技術

従来より、各種材料の工業的な洗浄方法として、不燃性、低毒性、安定性に優れたCFC113や1, 1, 1-トリクロロエタンを主成分とする溶剤組成物が広く使用されてきている。しかし、各種のCFC類や1, 1, 1-トリクロロエタン、四塩化炭素などがオゾン層を破壊することが指摘され、オゾン層保護の観点からCFC113や1, 1, 1-トリクロロエタンなどについても1995年末をもって世界的にその生産が全廃され、使用規制が実施されている。

これらのCFC113などに代わるものとしてこれまでにHCFc225やHCFC141bなどのハイドロクロロフルオロカーボン類が提案され使用されているが、これらの化合物も僅かとはいえオゾン層破壊力をもつため、その生産には期限が設けられている。また、塩素系溶剤についても塩化メチレンやトリクロロエチレン、パークロロエチレンなどの従来からあるものについては安全性（発ガン性や中毒）の面で問題を抱えており、各種の規制が設けられ、あるいは検討されている。

上記のフッ素系溶剤の長所である、不燃性、安定性などを保持しあかもオゾン層破壊の元凶である塩素原子を含まない化合物の提案が種々なされている。例えば、パーフルオロ-*n*-ヘプタンのようなパーフルオロカーボン類を主成分とするもの (WO 92-03205号公報など)、鎖状ハイドロフルオロカーボンを主成分とするもの (WO 95-06693号公報、特表平6-501949号公報など)、特定の環状のハイドロフルオロカーボン類を主成分とするもの (WO

95-05448号公報)などがあげられる。

このようなパーカーフルオロカーボン類やハイドロフルオロカーボン類はオゾン層破壊の心配がないこと、そのままあるいは有機溶剤とともに用いることにより、仕上がりの良い洗浄性能を発揮する上では好ましいものであるが、各々に改善すべき問題点があった。例えば、パーカーフルオロカーボン類は地球温暖化係数が高く、地球環境保全上の新たな問題を生じる恐れがある。また、鎖状あるいは環状のハイドロフルオロカーボン類は種々の構造が提案されているが、その構造上の問題がある。例えば、 $-CF_2-CHF-CHFCF_2-$ 結合を有するものはアルカリや水存在下での安定性に欠けるなどの欠点を有していた。

このような従来の問題点を解決する観点から、トリハイドロフルオロエチレン基 $-CH_2-CHF-$ をもつフッ素化飽和炭化水素が、適度な汚れ成分の溶解性、プラスチックなどへの低アタック性、熱や化学薬品への優れた安定性、不燃性の保持などにより、また、塩素を含まないことからオゾン層破壊力がなく、さらに大気寿命が短いことから地球温暖化係数が低いことなどにより、新世代のフッ素系材料として期待されている。

こうしたトリハイドロフルオロエチレン基 $-CH_2-CHF-$ をもつフッ素化飽和炭化水素の製造方法としては、従来炭素数3のフッ素化炭化水素を対象とするものが中心であった。例えば、特開平8-259477号公報においては $CF_3-CH=CF_2$ を水素化する方法、特開平7-89676号公報においてはジクロロペンタフルオロプロパンやトリクロロペンタフルオロプロパンの塩素原子を加水素分解する方法が提案されている。これらは、3つの水素を二段階で導入する点や、必要な部位に塩素原子を選択的に配置した原料を事前に合成する点で効率の悪いものであり、改善の必要性があった。炭素数が4以上のトリハイドロフルオロエチレン基 $-CH_2-CHF-$ をもつフッ素化飽和炭化水素では、可燃性のモノフルオロ化合物以外についてはその選択的な、あるいは高純度に容易に単離ができる製造方法は知られていない。例えば、1,1,2,2,3,3,4-ヘプタフルオロシクロヘキサンは、1,1,2,2,3,3,4,5-オクタフルオロシクロヘキサン合成の際に副生することが知られているが(ジャー

ナル・オブ・ケミカル・ソサイエティー、C、P 548、1968年)、それを単離することは記載されていない。実際この二つの化合物は沸点もほとんど同一で蒸留による分離は不可能である。

このように、不燃性のトリハイドロフルオロエチレン基-CH₂-CHF-を有するフッ素化飽和炭化水素、特に炭素数が3より大きいものの製造法は未だ確立されていなかった。

発明の開示

本発明の目的は、-CHF-CHF-結合を有するフッ素化飽和炭化水素と-CH₂-CHF-結合を有するフッ素化飽和炭化水素との両者を含む混合フッ素化飽和炭化水素から、-CH₂-CHF-結合を有する高純度のフッ素化飽和炭化水素を高度な選択性をもって効率よく製造することのできる方法を提供することにある。

本発明者らは、上記目的を達成すべく銳意検討を行った結果、-CHF-CHF-結合を有するフッ素化飽和炭化水素および-CH₂-CHF-結合を有するフッ素化飽和炭化水素の両者を含む混合フッ素化飽和炭化水素を出発原料として用い、該原料中の-CHF-CHF-結合を有するフッ素化飽和炭化水素を選択的に脱フッ化水素すると、生成した反応混合物の蒸留によって、あるいは混合物のまま水素化に供することにより、非常に効率よくトリハイドロフルオロエチレン基(-CH₂-CHF-結合)を有するフッ素化飽和炭化水素が得られるを見出し、本発明を完成するにいたった。

かくして本発明によれば、-CHF-CHF-結合を有するフッ素化飽和炭化水素および-CH₂-CHF-結合を有するフッ素化飽和炭化水素の両者を含む混合フッ素化飽和炭化水素を原料として用い、該原料中の-CHF-CHF-結合を有するフッ素化飽和炭化水素を選択的に脱フッ化水素する第一工程、およびそれに引き続き、生成した-CH=CF-結合を有するフッ素化不飽和炭化水素を蒸留により除去する第二工程を含んでなることを特徴とする、-CH₂-CHF-結合を有する高純度フッ素化飽和炭化水素の製造方法が提供される。

本発明によれば、さらに、 $-\text{CHF}-\text{CHF}-$ 結合を有するフッ素化飽和炭化水素および、このフッ素化飽和炭化水素の $-\text{CHF}-\text{CHF}-$ 結合の代わりに $-\text{CH}_2-\text{CHF}-$ 結合を有し、その他の構造は同一のフッ素化飽和炭化水素の両者を含む混合フッ素化飽和炭化水素を原料として用い、該原料中の $-\text{CHF}-\text{CHF}-$ 結合を有するフッ素化飽和炭化水素を選択的に脱フッ化水素する第一工程、およびそれに引き続き、生成した $-\text{CH}=\text{CF}-$ 結合を有するフッ素化不飽和炭化水素から、反応せずに残存している $-\text{CH}_2-\text{CHF}-$ 結合を有するフッ素化飽和炭化水素を分離することなく、両者を含む混合フッ素化飽和炭化水素の水素化処理を行う第二工程を含んでなることを特徴とする、 $-\text{CH}_2-\text{CHF}-$ 結合を有するフッ素化飽和炭化水素の製造方法が提供される。

発明を実施するための最良の形態

本発明の $-\text{CH}=\text{CF}-$ 結合を有するフッ素化不飽和炭化水素の製造方法において原料として用いる $-\text{CHF}-\text{CHF}-$ 結合を有するフッ素化飽和炭化水素としては、通常、炭素数4～10のフッ素化飽和炭化水素が用いられ、好ましくは、炭素数4～6のフッ素化飽和炭化水素が用いられ、その具体例としては、1, 1, 1, 2, 3, 4, 4-オクタフルオロ-n-ブタン、1, 1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 5-デカフルオロ-n-ペンタン、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 5, 6, 6-ドデカフルオロ-n-ヘキサンおよび1, 1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 5, 6, 6-ドデカフルオロ-n-ヘキサンなどの鎖状フッ素化飽和炭化水素；ならびに1, 1, 2, 2, 3, 4-ヘキサフルオロシクロブタン、1, 1, 2, 2, 3, 4-ヘキサフルオロシクロペンタン、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 5-オクタフルオロシクロペンタンおよび1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 6-デカフルオロシクロヘキサンなどの環状フッ素化飽和炭化水素が挙げられる。これらの中では炭素数4～6で環状構造を有するものがより好ましく、とりわけ炭素数が5の環状フッ素化飽和炭化水素がより一層好ましく、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 5-オクタフルオロシクロペンタンが最も好ましい。

本発明の製造方法において出発原料として用いる混合フッ素化飽和炭化水素は上記の $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 結合を有するフッ素化飽和炭化水素と $-\text{CH}_2-\text{CHF}-$ 結合を有するフッ素化飽和炭化水素との混合物である。 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 結合を有するフッ素化飽和炭化水素としては、通常、炭素数4～10のフッ素化飽和炭化水素が用いられ、好ましくは、炭素数4～6のフッ素化飽和炭化水素が用いられ、その具体例としては、1, 1, 1, 2, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-n-ブタン、1, 1, 1, 2, 2, 3, 5, 5-ノナフルオロ-n-ペンタン、1, 1, 1, 2, 2, 4, 5, 5-ノナフルオロ-n-ペンタン、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 6, 6, 6-ウンデカフルオロ-n-ヘキサン、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 5, 6, 6, 6-ウンデカフルオロ-n-ヘキサンおよび1, 1, 1, 2, 2, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ウンデカフルオロ-n-ヘキサンなどの鎖状フッ素化飽和炭化水素；ならびに1, 1, 2, 2, 3-ペンタフルオロシクロブタン、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4-ヘプタフルオロシクロペンタンおよび1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5-ノナフルオロシクロヘキサンなどの環状フッ素化飽和炭化水素が挙げられる。これらの中では炭素数4～6で環状構造を有するものがより好ましく、とりわけ炭素数が5の環状フッ素化飽和炭化水素がより一層好ましく、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4-ヘプタフルオロシクロペンタンが最も好ましい。

また、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 結合を有するフッ素化飽和炭化水素と $-\text{CH}_2-\text{CHF}-$ 結合を有するフッ素化飽和炭化水素とは、それぞれ、これらの結合以外の部分の構造が互いに同一であっても相違してもよいが、同一であることが好ましい。ただし、混合フッ素化飽和炭化水素を脱フッ化水素した後、脱フッ化水素反応により生成した $-\text{CH}=\text{CF}-$ 結合を有するフッ素化不飽和炭化水素と反応せずに残存している $-\text{CH}_2-\text{CF}-$ 結合を有するフッ素化飽和炭化水素とを分離することなく、引続き水素化反応を行う場合は、上記の結合以外の部分の構造が互いに同一でなければならない。従って、最も好ましい混合フッ素化飽和炭化水素の具体例としては、オクタフルオロシクロペンテンの水素化によって得られ

る1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 5-オクタフルオロシクロヘキサンと1, 1, 2, 2, 3, 3, 4-ヘプタフルオロシクロヘキサンとの混合物が挙げられる。

上記混合フッ素化飽和炭化水素中の-CH₂-CHF-結合を有するフッ素化飽和炭化水素（A）と、-CH₂-CHF-結合を有するフッ素化飽和炭化水素（B）との割合は、格別限定されないが、通常、A=0.01~99.9重量%、B=99.9~0.01重量%の範囲で適宜選ばれる。

上記の-CH₂-CHF-結合を有するフッ素化飽和炭化水素（A）と-CH₂-CHF-結合を有するフッ素化飽和炭化水素（B）との混合物を、例えば、相間移動触媒の存在下にアルカリ性化合物で処理すると、-CH₂-CHF-結合を有するフッ素化飽和炭化水素（A）が選択的に脱フッ化水素されて-CH₂=CF-結合を有するフッ素化不飽和炭化水素となる。従って、反応生成物は主として-CH₂=CF-結合を有するフッ素化不飽和炭化水素と-CH₂-CHF-結合を有するフッ素化飽和炭化水素との混合物である。

脱フッ化水素反応によって生成する-CH₂=CF-結合を有するフッ素化不飽和炭化水素としては、通常、炭素数4~10のフッ素化不飽和炭化水素、好ましくは、炭素数4~6のフッ素化不飽和炭化水素が挙げられ、その具体例としては、1, 1, 1, 2, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-2-ブテン、1, 1, 1, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロ-2-ペンテン、1, 1, 1, 2, 4, 4, 5, 5, 6, 6-ウンデカフルオロ-2-ヘキセン、1, 1, 1, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-ウンデカフルオロ-2-ヘキセン、1, 1, 1, 2, 3, 5, 5, 6, 6-ウンデカフルオロ-2-ヘキセンおよび1, 1, 1, 2, 2, 4, 5, 5, 6, 6-ウンデカフルオロ-2-ヘキセンなどの鎖状フッ素化不飽和炭化水素；ならびに1, 1, 2, 2, 3, 4-ヘキサフルオロシクロブテン、1, 3, 3, 4, 4-ペンタフルオロシクロヘキサン、1, 4, 4, 5, 5-ペンタフルオロシクロヘキサン、1, 3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘプタフルオロシクロヘキサンおよび1, 1, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6-ノナフルオロシクロヘキセンなどの環状フッ素化不飽和炭化水素が挙げられる。これらの中では炭素数4~6で環状構造を有するものがより好ましく、とりわけ

炭素数が 5 の環状フッ素化不飽和炭化水素がより一層好ましく、 1, 3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘプタフルオロシクロペンテンが最も好ましい。

脱フッ化水素反応は、アルカリ性化合物を用いて実施することが好ましい。アルカリ性化合物としては、通常、アルカリ金属、アルカリ土類金属および遷移金属の水酸化物および炭酸塩；アルカリ金属およびアルカリ土類金属の炭酸水素塩および脂肪酸塩；アルカリ土類金属の酸化物；ならびにアミンが挙げられる。アルカリ金属、アルカリ土類金属および遷移金属の水酸化物の具体例としては水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化バリウム、水酸化コバルト、水酸化鉄および水酸化ニッケルなど、また、炭酸塩の具体例としては、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムおよび炭酸バリウムなどが挙げられる。アルカリ金属およびアルカリ土類金属の炭酸水素金属塩の具体例としては炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウムおよび炭酸水素カリウムなど、また、脂肪酸塩の具体例としては酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウムおよびプロピオン酸ナトリウムなどが挙げられる。アルカリ土類金属の酸化物としては酸化マグネシウム、酸化カルシウムおよび酸化バリウムなど、またアミンとしてはトリエチルアミンおよびピリジンなどが挙げられる。これらのアルカリ性化合物は単独でまたは 2 種以上を組合せて用いることができる。

アルカリ性化合物の使用量は、出発原料である混合フッ素化飽和炭化水素中の $-\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}_2\text{F}-$ 結合を有するフッ素化飽和炭化水素に対し当量以上であればよい。

本発明のアルカリ性化合物による脱フッ化水素は相間移動触媒の存在下に行なうことが好ましい。相間移動触媒としては、合成反応で一般に用いられるものであれば特に制限はなく、例えば、第 4 級アンモニウムハライド類、第 4 級ホスホニウムハライド類などのような第 4 級塩類；クラウンエーテル類、ポリオキシアルキレングリコール類などのようなポリエーテル類；アミノアルコール類；などが挙げられ、特に第 4 級塩類が好ましい。

第 4 級塩類は、窒素原子およびリン原子などのようなヘテロ原子に 4 個の炭素

含有置換基が結合して生じるカチオン（陽性イオン）と、対アニオン（陰性イオン）からなる。

ヘテロ原子としては、元素周期表の5B族の原子であれば特に限定されないが、窒素原子およびリン原子が好ましい。該ヘテロ原子の4つの炭素含有置換基の炭素数は、特に限定されないが、通常1～30、より好ましくは1～20である。かかる置換基としてはヘテロ原子に直接結合した炭素を含んでいれば特に制限はないが、例えば、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基などが挙げられる。これらの炭素含有置換基には、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルチオ基などの反応に影響を及ぼさない置換基；その炭素含有置換基構造内にカルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基などの反応に影響しない2価の置換基などを含んでもよい。また、該炭素含有置換基がお互いに結合して環状をなしてもよい。該炭素含有置換基は、好ましくは、アルキル基、アリール基およびアラルキル基である。

上記炭素含有置換基の具体例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、ラウリル、ヘキサデシルなどのアルキル基；フェニル基、2-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、ナフチル基などのアリール基；ベンジル、2-メチルベンジル基、4-メチルベンジル基、2-メトキシベンジル基、4-メトキシベンジル基などのアラルキル基；置換基が環状で窒素原子と結合した場合のピリジニウムやピコリニウムなどが挙げられる。これらの置換基は反応に影響を及ぼさない置換基を有していてもよい。

対アニオン（陰性イオン）としては、例えば、ハライド、ヒドロキシド、ハイドロキシルフェートなどが挙げられるが、好ましくはハライドである。ハライドは、特に限定されないが、具体的に、フルオライド、プロマイド、クロライド、アイオダイドが挙げられ、好ましくはプロマイドおよびクロライドである。

第4級塩類の具体例としては、第4級アンモニウムハライド類、第4級ホスホニウムハライド類、第4級アンモニウムヒドロキシド類、第4級ホスホニウムヒドロキシド類、第4級アンモニウムハイドロゲンスルフェート類、第4級ホスホニウムハイドロゲンスルフェート類などが挙げられ、4級アンモニウムハライド

類、第4級ホスホニウムハライド類が好ましく、第4級ホスホニウムハライド類がより好ましい。

相間移動触媒の好ましい例としては、テトラメチルアンモニウムプロマイド、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムプロマイド、テトラプロピルアンモニウムプロマイド、テトラブチルアンモニウムプロマイド、テトラブチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムプロマイド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド、トリオクチルメチルアンモニウムクロライドなどのような第4級アンモニウムハライド類；テトラブチルホスホニウムプロマイド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド、ブチルトリフェニルホスホニウムプロマイドなどのような第4級ホスホニウムハライド類；15-クラウン-5、18-クラウン-6、ジベンゾー18-クラウン-6、ジベンゾー24-クラウン-8、ジシクロヘキシル-18-クラウン-6などのようなクラウンエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルなどのようなポリオキシアルキレングリコール類のようポリエーテル類；トリス[2-(2-メトキシエトキシ)エチル]アミン、クリプテートなどのアミノアルコール類；などが挙げられる。これらの中でも、テトラメチルアンモニウムプロマイド、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムプロマイド、テトラブチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムプロマイド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド、トリメチルベンジルアンモニウムプロマイド、トリオクチルメチルアンモニウムクロライドがより好ましい。特にテトラブチルホスホニウムプロマイド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド、ブチルトリフェニルホスホニウムプロマイドなどが好ましい。

これらの相間移動触媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。相間移動触媒の使用量は、反応条件により適宜選択され、-CH₂-CH₂-結合を有するフッ素化飽和炭化水素に基づき、通常0.001～20重量%、好ましくは0.01～10重量%。より好ましくは0.15重

量%の範囲である。

反応に供する出発原料はそのまま、または有機溶媒に溶解した形で用いることができる。溶媒は、本発明の方法において反応に不活性であれば格別な限定はなく、溶媒の具体例としては、n-ペンタン、n-ヘプタン、n-オクタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどのn-ペンタン、n-ヘプタン、n-オクタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、炭化水素類、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルビロリドンのようなアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、ジメチルイミダゾリジノンのようなウレア類、パーフルオロヘキサン、パーフルオロノナンなどのパーフルオロ炭化水素やパーフルオロエーテルなどのフッ素系溶媒が挙げられる。溶媒は、用いないか、または炭化水素類およびフッ素系溶媒を用いることが好ましい。溶媒は用いないほうがより好ましい。

アルカリ性化合物はそのまま、または水に溶解した形で用いられるが、好ましくは、水に溶解した形で反応に供する。

脱フッ化水素反応相の形態は均一系、固液反応、二相系のいずれでもよいが二相系が好ましい。

反応温度は、通常常温～150℃、好ましくは常温～100℃、より好ましくは30～70℃の範囲から選ばれる。反応圧力は、通常常圧～10気圧、好ましくは常圧～5気圧、より好ましくは常圧～3気圧程度である。反応時間は、通常10分から10時間であり、好ましくは30分間～5時間である。

反応は密閉系および開放系のいずれでもよく、還流凝縮器を設けた反応器を用い、蒸留塔を反応器に付設して最も沸点の低いフッ素化不飽和炭化水素を留出させ、連続的に精製・分離する方法を探ることができる。特に生成するフッ素化不飽和炭化水素の重合性が高い場合は上記のような反応実施形態は特に有効である。

反応に用いた相間移動触媒は生成物中に溶解しており、水との二相系においても分配して溶存するので、簡単な蒸留などの操作によって相間移動触媒は除去す

11

ることが望ましい。相間移動触媒の除去によって、フッ素化不飽和炭化水素生成物を次工程で処理したり、製品として利用する際の悪影響を防止することができる。

脱フッ化水素反応により得られた反応生成物、すなわち、主として $-\text{CH}=\text{C}\text{F}$ —結合を有するフッ素化不飽和炭化水素と $-\text{CH}_2-\text{CHF}$ —結合を有するフッ素化飽和炭化水素との混合物から、 $-\text{CH}=\text{C}\text{F}$ —結合を有するフッ素化不飽和炭化水素を分離除去するための蒸留法は格別限定されることはなく常法に従って行えばよい。効率のよい理論段数の高い蒸留塔が望ましい。

理論段数は5段以上が好ましく、さらに好ましくは10段以上である。これにより、蒸留単離後の純度が90重量%以上である目的物を得ることができる。

原料として、 $-\text{CHF}-\text{CHF}$ —結合を有するフッ素化飽和炭化水素および、このフッ素化飽和炭化水素の $-\text{CHF}-\text{CHF}$ —結合の代わりに $-\text{CH}_2-\text{CH}\text{F}$ —結合を有し、その他の構造は同一のフッ素化飽和炭化水素の両者を含む混合フッ素化飽和炭化水素を用いた場合は、該原料中の $-\text{CHF}-\text{CHF}$ —結合を有するフッ素化飽和炭化水素の選択的脱フッ化水素反応により生成した $-\text{CH}=\text{C}\text{F}$ —結合を有するフッ素化不飽和炭化水素と、反応せずに残存している $-\text{CH}_2-\text{CHF}$ —結合を有するフッ素化飽和炭化水素とを分離することなく、両者を含む混合フッ素化飽和炭化水素の水素化処理を行うことによって $-\text{CH}_2-\text{CHF}$ —結合を有するフッ素化飽和炭化水素を製造することができる。

以下、脱フッ化水素反応により生成した $-\text{CH}=\text{C}\text{F}$ —結合を有するフッ素化不飽和炭化水素と、反応せずに残存している $-\text{CH}_2-\text{CHF}$ —結合を有するフッ素化飽和炭化水素との混合物の水素化処理について説明する。

水素化反応に使用される水素は、ガス状であればよい。水素の使用量は、 $-\text{CH}=\text{C}\text{F}$ —結合を含有するフッ素化不飽和炭化水素に対して過剰量で使用することが有利である。例えば、1モルの $-\text{CH}=\text{C}\text{F}$ —結合を含有するフッ素化不飽和炭化水素に対し1モルより多い、好適には2~50モルの水素を使用すればよい。

水素化反応には、通常貴金属触媒が用いられる。使用される貴金属触媒は、貴

12

金属または貴金属化合物などである。貴金属としては、例えば、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、レニウム、白金などが挙げられ、なかでもパラジウム、ロジウム、ルテニウムが好ましい。貴金属化合物としては、酢酸パラジウムなどの酸化物、塩化パラジウムなどのハロゲン化物などが挙げられる。これらの貴金属触媒は、単一で使用してもよいし、2種類以上の金属からなる合金、いわゆるパイメタル触媒として用いてもよい。

貴金属触媒は担体に担持させて用いることが好ましい。貴金属触媒を担持させる担体の種類および担体の形状、大きさは特に制限されるものでない。担体の種類としては活性炭、アルミナ、チタニア、ジルコニアおよびこれらをフッ素化水素処理したものが好ましい。担体の形状は、粉末でも球形、ペレット状などの成形体でもよい。担体に対する貴金属の担持量は、通常、0.05～20重量%の形体でもよい。担体に対する貴金属の担持量は、担体が粉末の場合、0.1～20重量%ものが用いられる。好ましい担持量は、担体が成形体の場合、0.1～10重量%である。より好ましくは、1～10重量%担持の粉末触媒である。

水素化反応の方式としては、液相反応または気相反応が可能である。液相反応では溶剤を用いることができる。気相反応では希釈剤を必要により用いることできる。また、気相反応では、固定床型気相反応、流動床型気相反応など的方式をとることもできる。

液相反応で使用する溶剤としては、特に制限はなく、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハイドロフルオロカーボン類、アルコール類、エーテル類、ケトン類、エステル類、水などが挙げられる。

脂肪族炭化水素類としては、通常、その炭素数が4～15のものが用いられ、その具体例としては、n-ブタン、n-ペンタン、メチルペンタン、n-ヘキサン、シクロペンタン、シクロヘキサンなどが挙げられる。芳香族炭化水素類の具体例としては、トリフルオロメチルベンゼンなどが挙げられる。

ハイドロフルオロカーボン類の具体例としては、ペンタフルオロエタン、ペンタフルオロプロパン、ヘキサフルオロブタン、デカフルオロペンタンなどが挙げられる。アルコール類としては、通常、その炭素数が、1～10、好ましくは1

～6のものが用いられる。アルコール類の具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、シクロペントノールなどが挙げられる。エーテル類としては、通常、その炭素数が4～10、好ましくは4～6のものが用いられ、その具体例としては、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテルなどが挙げられる。ケトン類は、通常、その炭素数が3～10、好ましくは3～8のものが用いられその具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルブチルケトン、シクロペントノンなどが挙げられる。エステル類としては、通常、その炭素数4～10、好ましくは4～8のものが用いられ、その具体例としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、吉草酸メチルなどが挙げられる。

これらの溶剤は、単独で使用してもよく、または2種以上組み合わせて使用してもよい。

溶剤の使用量は、特に制限はなく、例えば、-CH=CF-結合を含有するフッ素化不飽和炭化水素100重量部に対して、通常、80重量部以下であり、好ましくは、50重量部以下である。

気相反応の際使用する希釀剤としては、本水素化反応に不活性なガスであればよい。不活性ガスは、窒素ガス、希ガス、炭化水素ガス、ハイドロフルオロカーボンガスなどである。希ガスの具体例としては、アルゴンガスやヘリウムガスなど；炭化水素ガスの具体例としては、メタンガス、エタンガス、プロパンガス、ブタンガスなど；ハイドロフルオロカーボンガスの具体例としては、ペンタフルオロエタン、ペンタフルオロプロパン、ヘキサフルオロブタン、デカフルオロペンタンなど；が挙げられる。これらの希釀剤は、単独で使用してもよく、または2種以上組み合わせて使用してもよい。

希釀剤の使用量は、特に制限はなく、例えば、-CH=CF-結合を含有するフッ素化不飽和炭化水素100重量部に対して、通常、0～500重量部、好ましくは、0～200重量部である。

本水素化反応の反応系の圧力は、通常、常圧～50kgf/cm²程度である。

14

り、好ましくは常圧～20 kgf/cm²である。反応温度は、通常、常温～350℃程度であり、好ましくは常温～200℃程度である。また、本反応においては、必要に応じて、反応系内を攪拌または振とうする。

本発明の水素化反応は、バッチ反応または原料を連続的に反応器へ供給し、反応生成物を連続的に反応器から抜き出す連続反応が採用される。使用する反応容器は、バッチ反応の場合圧力容器であり、連続反応では、直列に連結した1個またはそれ以上の反応器、例えばカスケード式反応器を使用することができる。反応容器の材料は、例えば、ステンレススチールなどが適している。一般に、ステンレススチール製反応器は、使用前に例えば硝酸処理してコンディショニングすることが有利である。

以下、実施例について本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。実施例中の%は重量基準である。

実施例1

冷却管および攪拌機を付した1Lのガラス製反応器に1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 5-オクタフルオロシクロペンタンと1, 1, 2, 2, 3, 3, 4-ヘプタフルオロシクロペンタンが20:80 (GC面積比) である混合物を200g、n-テトラブチルアンモニウムプロミド10g、1mol/1炭酸カリウム水溶液400mlを入れ、30℃にて強攪拌した。8時間後、攪拌を停止し、静置した。下層をガスクロマトグラフィー (日立製作所製263-70) にて分析したところ、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 5-オクタフルオロシクロペンタンはすべて消失していた。有機層を分離し、水洗後、硫酸マグネシウムで乾燥、ろ過をして、181gの生成物を得た。このものを更にガスクロマトグラフィーにて分析したところ、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4-ヘプタフルオロシクロペンタンを78%、1, 3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘプタフルオロシクロペンタンを17%、1, 2, 3, 3, 4, 4, 5-ヘプタフルオロシクロペンタンを2%含む混合物であり、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4-ヘプタフルオロシクロペンタンの分解率は2%であった。

次に、この混合物181gを300mlの蒸留釜に入れ、精留塔 (ヘリバック

15

充填塔、理論段数7段)にて蒸留精製(還流比30:1)を行った。その結果、目的物である1, 1, 2, 2, 3, 3, 4-ヘプタフルオロシクロペンタンが102.5g(純度95%、蒸留収率69.0%)で得られた。

実施例2

冷却管および攪拌機を付した3Lのガラス製反応器に1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 5-オクタフルオロシクロペンタンと1, 1, 2, 2, 3, 3, 4-ヘプタフルオロシクロペンタンが78:22(GC面積比)である混合物を970g、n-テトラブチルアンモニウムプロミド15g、2.5mol/1炭酸カリウム水溶液1700mlを入れ、45℃にて強攪拌した。6時間後、攪拌を停止し、静置させた。下層をガスクロマトグラフィー(日立製作所製263-70)にて分析したところ、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 5-オクタフルオロシクロペンタンはすべて消失していた。有機層を分離し、水洗後、硫酸マグネシウムで乾燥、ろ過をして、884gの生成物を得た。このものをさらにガスクマトグラフィーにて分析したところ、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4-ヘプタフルオロシクロペンタンを22%、1, 3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘプタフルオロシクロペンタンを70%、1, 2, 3, 3, 4, 4, 5-ヘプタフルオロシクロペンタンを6%含む混合物であり、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4-ヘプタフルオロシクロペンタンの分解率は1%であった。

次に、この混合物を1Lの蒸留釜に入れ、スルーザー精留塔(理論段数55段)にて蒸留精製を行った。その結果、目的物である1, 1, 2, 2, 3, 3, 4-ヘプタフルオロシクロペンタンが105g(純度99%、蒸留収率53.4%)で得られた。

実施例3

攪拌機および精留塔を付した200mlのガラス製反応器に1, 1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 5-デカフルオロペンタン、1, 1, 1, 2, 4, 4, 5, 5-ノナフルオロペンタン及び1, 1, 1, 3, 4, 4, 5, 5-ノナフルオロペンタンをそれぞれ34、44、22%ずつ含有する混合物50g、n-テトラブチルアンモニウムプロミド2.5g、2.5mol/1炭酸カリウム

16

ム水溶液 3.5 mol を入れ、45°C にて強攪拌した。約 1 時間後、精留塔の上部より還流比 30:1 で生成物の抜き出しを開始し、氷水で冷却した受器に捕集した。徐々に反応温度を上げて行き、精留塔の上部の温度が下がり始めたところで反応を停止した。その結果、目的物であるノナフルオロペンタン（異性体の混合物で純度 99%）が 1.7 g（蒸留収率 51%）で得られた。

実施例 4

純度 99.9 GC% の粗製オクタフルオロシクロペンテン 1000 g に、低極性化合物である n-トリデカンを 3 重量% 溶解させた。容量 1 L の SUS 316 製オートクレーブに粉末の 5 重量% パラジウム担持活性炭触媒 50 g を仕込み、減圧脱気した。このオートクレーブに先に調製した n-トリデカン含有オクタフルオロシクロペンテンを注入した後、40°C にて攪拌しながら水素をゲージ圧 0 ~ 6 kgf/cm² の範囲でブロックチャージを繰り返して反応させた。水素の吸収が止まったところで、反応を停止させた。反応液からフィルターで触媒を取り除き、ろ液を炭酸ナトリウム、飽和重曹水で中和した。次に、水洗し、モレキュラーシーブスで乾燥後、蒸留によって、高沸点成分である n-トリデカンを取り除いた。得られた留分をガスクロマトグラフィーにて分析した結果、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 5-オクタフルオロシクロペンタンと 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4-ヘプタフルオロシクロペンタンを 89:11 の割合 (GC 面積比) で含む混合物であった。

次に、容量 3 L のガラス製反応器に、この混合物 920 g、n-テトラブチルアンモニウムプロミド 1.4 g、2.5 mol/L 炭酸カリウム水溶液 1850 mL を仕込み、45°C にて強攪拌した。8 時間後、反応を停止し、静置させた。下層をガスクロマトグラフィー（日立製作所製 263-70）にて分析し、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 5-オクタフルオロシクロペンタンが完全に消失していることを確認した。有機層を分離し、水洗後、モレキュラーシーブスにて乾燥、単蒸留して精製した。得られた留分をさらにガスクロマトグラフィーにて分析した結果、1, 3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘプタフルオロシクロペンタンを 79%、1, 2, 3, 3, 4, 4, 5-ヘプタフルオロシクロペンタンを 9% 含む混合

物であり、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4-ヘプタフルオロシクロペンタンを10%含む混合物であった。

そして、容量1LのSUS316製オートクレーブに粉末の5重量%パラジウム担持活性炭触媒25gを仕込み、減圧脱気した。このオートクレーブにn-トリデカンを25g、上記のフッ素化混合物を820g注入した。反応混合物を50℃にて30分間攪拌した後、水素をゲージ圧0～10kgf/cm²の範囲でプロックチャージを繰り返して反応させた。水素の吸収が止まったところで、反応を停止した。反応液からフィルターにて触媒を取り除き、ろ液を炭酸ナトリウム、飽和重曹水で中和し、さらに水洗してモレキュラーシーブスにて乾燥させた。得られた有機物をガスクロマトグラフィーにて分析した結果、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4-ヘプタフルオロシクロペンタンと1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロシクロペンタンを94:6の割合(GC面積比)で含む混合物であった。この混合物を容量1Lの蒸留釜に入れ、蒸留塔(理論段数55段)にて蒸留したところ、目的化合物である1, 1, 2, 2, 3, 3, 4-ヘプタフルオロシクロペンタンが424g(純度、98%)が得られた。

産業上の利用可能性

本発明の方法によれば、-CH₂-CHF-結合をもつフッ素化飽和炭化水素と-CH₂-CH₂-CHF-結合をもつフッ素化飽和炭化水素との両者を含む混合フッ素化飽和炭化水素の脱フッ化水素処理およびそれに続く蒸留分離によって-CH₂-CH₂-CHF-結合をもつ高純度のフッ素化飽和炭化水素を高度な選択性をもって効率よく製造することができる。または、上記の脱フッ化水素処理に続き、蒸留分離を行うことなく、反応生成混合物をそのまま水素化に供することにより-CH₂-CH₂-CHF-結合をもつフッ素化飽和炭化水素を非常に効率よく得ることができる。

本発明の方法により製造される、-CH₂-CH₂-CHF-結合を有するフッ素化飽和炭化水素は、洗浄剤、水切り剤、溶剤、重合溶媒などとして広く利用される。特に、適度な汚れ成分の溶解性、プラスチックなどへの低アタック性、熱や化学

18

薬品への優れた安定性、不燃性の保持などにより、また、塩素を含まないことからオゾン層破壊がなく、さらに大気寿命が短いことから地球温暖化係数が低いことなどにより、新世代のフッ素系材料として期待されている。

請求の範囲

1. $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 結合を有するフッ素化飽和炭化水素および $-\text{CH}_2-$
 $-\text{CH}_2-$ 結合を有するフッ素化飽和炭化水素の両者を含む混合フッ素化飽和炭化水素を原料として用い、該原料中の $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 結合を有するフッ素化飽和炭化水素を選択的に脱フッ化水素する第一工程、およびそれに引き続き、生成した $-\text{CH}=\text{CF}-$ 結合を有するフッ素化不飽和炭化水素を蒸留により除去する第二工程を含んでなることを特徴とする、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 結合を有する高純度フッ素化飽和炭化水素の製造方法。

2. $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 結合を有するフッ素化飽和炭化水素および、このフッ素化飽和炭化水素の $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 結合の代わりに $-\text{CH}_2-$ $-\text{CH}_2-$ 結合を有し、その他の構造は同一のフッ素化飽和炭化水素の両者を含む混合フッ素化飽和炭化水素を原料として用い、該原料中の $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 結合を有するフッ素化飽和炭化水素を選択的に脱フッ化水素する第一工程、およびそれに引き続き、生成した $-\text{CH}=\text{CF}-$ 結合を有するフッ素化不飽和炭化水素から、反応せずに残存している $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 結合を有するフッ素化飽和炭化水素を分離することなく、両者を含む混合フッ素化飽和炭化水素の水素化処理を行う第二工程を含んでなることを特徴とする、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 結合を有するフッ素化飽和炭化水素の製造方法。

3. $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 結合を有するフッ素化飽和炭化水素および $-\text{CH}_2-$ $-\text{CF}-$ 結合を有するフッ素化不飽和炭化水素が、炭素数4~6の脂環式化合物である請求項1または2に記載のフッ素化不飽和炭化水素の製造方法。

4. $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 結合を有するフッ素化飽和炭化水素および $-\text{CH}_2-$ $-\text{CH}_2-$ 結合を有するフッ素化飽和炭化水素が炭素数5の脂環式化合物である請求項1または2に記載のフッ素化飽和炭化水素の製造方法。

5. $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 結合を有するフッ素化飽和炭化水素の選択的脱フッ化水素反応は、混合フッ素化飽和炭化水素原料を相間移動触媒の存在下にアルカリ

20

リ性化合物で処理することによって行う請求項1～4のいずれかに記載のフッ素化飽和炭化水素の製造方法。

6. アルカリ性化合物が、アルカリ金属、アルカリ土類金属および遷移金属の水酸化物ならびに炭酸塩；アルカリ金属およびアルカリ土類金属の炭酸水素塩および脂肪酸塩；アルカリ土類金属の酸化物；ならびにアミンの中から選ばれる請求項5記載のフッ素化不飽和炭化水素の製造方法。

7. アルカリ性化合物の量は、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 結合を有するフッ素化飽和炭化水素に対し当量以上である請求項5または6記載のフッ素化飽和炭化水素の製造方法。

8. 相間移動触媒が、第4級アンモニウム塩、第4級ホスホニウム塩、クラウンエーテル、ポリエーテルおよびアミノアルコールの中から選ばれる請求項5～7のいずれかに記載のフッ素化飽和炭化水素の製造方法。

9. 相間移動触媒の量は、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 結合を有するフッ素化飽和炭化水素に基づき、0.001～20重量%である請求項5～8のいずれかに記載のフッ素化飽和炭化水素の製造方法。

10. 脱フッ化水素反応は、反応温度が常温～150℃、反応圧力が常圧～10気圧で行う請求項1～9のいずれかに記載のフッ素化飽和炭化水素の製造方法。

11. 水素化反応に使用する水素の量は、 $-\text{CH}=\text{CF}-$ 結合を有するフッ素化不飽和炭化水素1モルに対し、1モルより多い請求項2～10のいずれかに記載のフッ素化飽和炭化水素の製造方法。

12. 水素化反応は、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、レニウムおよび白金の中から選ばれた貴金属または該貴金属の化合物の存在下、常圧～50kgf/cm²、常温～350℃で行う請求項2～11のいずれかに記載のフッ素化飽和炭化水素の製造方法。

13. 貴金属または貴金属化合物は担体に0.05～20重量%担持させて反応に供する請求項12記載のフッ素化飽和炭化水素の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01468

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C07C23/08, 19/08, 17/395, 17/383

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ C07C23/08, 19/08, 17/395, 17/383

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN), WPIDS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP, 8-510739, A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 12 November, 1996 (12. 11. 96), Claim 1 & WO, 94/27940, A1 & US, 5396000, A & EP, 700372, A1 | 1-13 |
| A | JP, 5-124999, A (Hoechst AG.), 21 May, 1993 (21. 05. 93), Claim 1 & EP, 512502, A2 & DE, 4115025, A1 & US, 5475169, A | 1-13 |
| A | JP, 4-95037, A (Showa Denko K.K.), 27 March, 1992 (27. 03. 92), Claims & EP, 592711, A1 | 2-13 |
| A | WO, 93/25510, A1 (Daikin Industries, Ltd.), 23 December, 1993 (23. 12. 93), Claims 1, 9, 16 & EP, 644173, A1 & EP, 726243, A1 & US, 5679875, A | 1-13 |

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

| | |
|--|--|
| • Special categories of cited documents: | |
| "A" | document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance |
| "E" | earlier document but published on or after the international filing date |
| "L" | document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) |
| "O" | document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means |
| "P" | document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed |
| "T" | later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "X" | document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "Y" | document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "&" | document member of the same patent family |

| | |
|--|---|
| Date of the actual completion of the international search 19 April, 1999 (19. 04. 99) | Date of mailing of the international search report 11 May, 1999 (11. 05. 99) |
|--|---|

| | |
|--|--------------------|
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office | Authorized officer |
| Facsimile No. | Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| |
|---|
| International application No. PCT/JP99/01468 |
|---|

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP, 8-169850, A (Daikin Industries, Ltd.), 2 July, 1996 (02. 07. 96), Claim 3 (Family: none) | 5-9 |

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/01468

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' C07C23/08, 19/08, 17/395, 17/383

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' C07C23/08, 19/08, 17/395, 17/383

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN), WPIDS (STN)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A | JP, 8-510739, A (イ・アイ・ティ・ユ・ボン・ド・ウ・ヌ・ムール・アンド・カンパニー), 12.11月.1996 (12.11.96), 請求項 1 & WO, 94/27940, A1 & US, 5396000, A & EP, 700372, A1 | 1-13 |
| A | JP, 5-124999, A (ヘキスト・アクチエング・ゼルシヤト), 21.5月.1993 (21.05.93), 請求項 1 & EP, 512502, A2 & DE, 4115025, A1 & US, 5475169, A | 1-13 |
| A | JP, 4-95037, A (昭和電工株式会社), 27.3月.1992 (27.03.92), 特許請求の範囲 & EP, 592711, A1 | 2-13 |
| A | WO, 93/25510, A1 (ダ・イ・キ・工業株式会社), 23.12月.1993 (23.12.93), 請求の範囲 1, 9, 16 & EP, 644173, A1 & EP, 726243, A1 & US, 5679 | 1-13 |

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 04. 99

国際調査報告の発送日

11.05.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

唐木 以知良

印

4 H 8018

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

| C (続き) 關連すると認められる文献 | | 関連する 請求の範囲の番号 |
|---------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | |
| A | 875, A JP, 8-169850, A(ダ'イキン工業株式会社), 2.7月. 1996(02.07.96), 請求項 3 (ファミリーなし) | 5-9 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)